ÜBER DEN

JAPANTALG.

EIN BEITRAG

ZUR

Kenntniss der Pflanzenfette.

INAUGURAL-DISSERTATION,

DER MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

LOUIS A. EBERHARDT

aus New York, U. S. A.

NEW YORK.

DRUCK VON WIRSING & WALTHER, 25 BEEKMAN ST.

1888.

ÜBER DEN

JAPANTALG.

EIN BEITRAG

ZUR

Kenntniss der Pflanzenfette.

INAUGURAL-DISSERTATION,

DER MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

LOUIS A. EBERHARDT

aus New York, U. S. A.

NEW YORK.

DRUCK VON WIRSING & WALTHER, 25 BEEKMAN ST.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547619_0045

A. Gewinnung.

Zu den Fetten, welche im Welthandel in hervorragender Menge vorkommen, gehört auch der Japantalg, auch Japanwachs, Sumachwachs, in Japan Fasi-no-ki genannt. Er wird von den Früchten folgender Bäume aus der Familie der Anacardiaceae gewonnen: Rhus succedanea L.; Rhus vernicifera D. C. Ob auch die in China wachsende Rhus chinensis Miller das Fett zur Ausfuhr liefert, ist mir nicht bekannt. Die beiden ersteren Bäume, welche nur in Japan zur Gewinnung des Talgs benutzt werden, geben den Japantalg des Handels. Trotzdem findet man noch die irrige Angabe, dass auch Westindien und Südamerika Japantalg produciere. So z. B. bei Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe 1882—4, p. 867 "— — der Japantalg kommt in grossen, runden Scheiben von Ost- und Westindien, Brasilien und Japan in den Handel." — Von den in Japan vorkommenden[1] Rhus semialata Murray, Rhus Toxicodendron L. und Rhus trichocarpa Miq. kann man nach Rein[2] auch Fett gewinnen, jedoch ist dessen Quantität zu gering, um es verwerthen zu können. Ebenso wird der von Consul Robertson in Kanagawa Rhus silvestris S. et Z. als Talg liefernder Baum angeführt, während er nach Rein dazu nicht herbeigezogen wird. Rhus succedanea und Rhus vernicifera sind in Japan nicht einheimisch. Ihre eigentliche Heimath ist nicht mit Sicherheit bekannt. Rhus succedanea soll von den Loshoo- (Lutschu; auch Liu-kiu, chinesisch; japanisch Riu-kiu; 127—130° östl. Länge von Greenwich, 26—28° nördl. Breite) Inseln stammen; Rhus vernicifera aus China. Rhus silvestris kommt dagegen nur in Japan vor und heisst Yama-Hari.

Rhus succedanea L.[3] (japanisch Haze-no-ki = Harzbaum, Rô-no-ki = Talgbaum). Franchet und Savatier geben für Rhus succedanea an: "Hab. in silvis: Kiousiou, in regione littorali provincae Fizen, Nangasaki, Nippon media, in montibus Hakoné, Yokosha. Saepe culta. Der Talgbaum wird hauptsächlich im südlichen Japan ange-

[1] Franchet et Savatier, Enumeratio plantarum japonic. 1879, Vol. I. p. 92, zählen folgende Arten auf: Rhus semialata Murray (Fushi-no-ki oder Nurrude); Rhus Toxicodendron L. (Tsuta urushi); Rhus succedanea L. (Fasi-no-ki); Rhus silvestris S. et. Z. (Yama-urushi); Rhus trichocarpa Miq.; Rhus vernicifera D. C. (Urushi-no-ki), welche in Japan vorkommen, womit aber nicht gesagt ist, dass dieselben dort einheimisch sind. — Ueber die Verbreitung der Rhus-Arten siehe auch Engler, Botanische Jahresberichte 1881, p. 413.

[2] Rein, Japan. Bd. II, 1886, p. 185—192.

[3] Die angefügte Abbildung von Rhus succedanea (Tafel 1) ist eine Reproduktion des bereits von Prof. Meyer zu einem Aufsatz über Japantalg im "Archiv der Pharmacie" gelieferten Bildes. Ich verdanke aber einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. Meyer in Münster eine Angabe, welche eine wesentliche Verbesserung des damaligen Bildes ermöglichte. Es ist mir besonders angenehm, Herrn Professor Meyer an dieser Stelle meinen besten Dank dafür auszusprechen, sowie für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Benutzung erlaubte.

baut, so auf den Inseln Kiushiu und Shikoku und auf Hondo, in den Provinzen Aki, Surro, Negato, Iwarni, Tango Kü.

Rhus vernicifera D. Cand. (japanisch: Urushi-no-ki = Lackbaum, Uro-no-ki, Wuruzi) besitzt nach Franchet und Savatier folgende Verbreitung in Japan: "Hab. Kiousiou, prope pagum Iwajawa Kutsi, Nippon media at Yokohama, Kamakoura."[1] Dieser Baum ist widerstandsfähiger[2] gegen klimatische Einflüsse als die erstgenannte Art und findet sich daher in ganz Japan verbreitet. Rhus vernicifera soll sehr alt werden; so schreibt Quinn,[3] englischer Konsul in Hakodate: "Man trifft in den nördlichen Provinzen sehr alte und grosse Bäume, welche wegen des zur Darstellung der japanischen Kerzen dienenden Wachses gehalten werden. Solche Bäume wurden früher amtlich beaufsichtigt und durften nicht ohne obrigkeitliche Bewilligung entfernt werden." Beide Bäume verleihen der Landschaft ein eigenartiges Ansehen, indem Rhus vernicifera in einigen nördlichen Thälern ganze Dörfer umgiebt. Auch werden beide Arten an Landstrassen angebaut. Da Rhus vernicifera auch zur Gewinnung des Lackes dient, so geschieht der Anbau auf zwei Weisen.[4] Erstens: Vermehrung durch Wurzelschösslinge weiblicher Pflanzen (zur Talggewinnung); zweitens: Vermehrung durch Samen (zur Lackgewinnung). Ebenso bei Rh. succedanea. Rhus vernicifera soll bis zu seinem vierzigsten Lebensjahre Fett liefern.

Simon[5] giebt an, dass ein Baum (wahrscheinlich Rhus succedanea)

im	5ten	Jahre	4	Pfund Früchte
"	8	"	6	" "
"	10	"	18	" "
"	12	"	40	" "
"	15	"	60	" "

liefern kann. 400 Pfund Früchte geben 100 Pfund Talg.[6] Vom 18. Jahre an nimmt der Ertrag ab.

Das Fett ist im Fruchtfleisch, dem Mesocarp, enthalten, dessen Zellen fast ganz damit ausgefüllt sind. Rein erhielt durch Aus-

[1] Die Verbreitung des Talgbaumes, sowie des Lackbaumes ist auf der beigegebenen Karte veranschaulicht. (Tafel II.) Ich bin Herrn Prof. Rein in Bonn für die überaus gütige Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Benutzung der Karte für meine Zwecke gestattete, zu tiefstem Danke verpflichtet.

[2] Kulturversuche mit Rhus-Arten in Deutschland wurden von H. Th. Geyler unternommen. Rhus succedanea und Rhus silvestris ertrugen den Winter von 1876–1877 nicht, während Rhus vernicifera und Rhus semialata gediehen. (Frankfurt a. M. Abhandlung der Senckenberg. Naturforsch.-Gesell. XII. 1880).

[3] Quinn, Jahresberichte der Pharmakognosie. 1881–82. p. 230.

[4] Pharmaceutical Journal and Transactions. London 1875. Jan. p. 584.

[5] Vierteljahrsschrift für pract. Pharmacie. 1865. p. 299.

[6] Gribble sagt: 10 Gewichtstheile Beeren geben 1½ Theile Talg.

ziehen mit Aether 27 Proc. Fett aus den Früchten von Rh. succedanea und 24.2 Proc. aus Rh. vernicifera;[1] während A. Meyer aus Rh. succedanea nur 20.9 Proc. erhielt.[2] Die so gewonnenen Proben zeigen weiter keinen Unterschied. Die Cotyledonen enthalten ein grünlich gelbes Oel, welches bei nicht sorgfältiger Arbeit, wenn nämlich die Früchte ganz zerkleinert werden, mit in den Japantalg geräth.

Die Gewinnung des Talgs findet im October und November statt und ist je nach der Gegend verschieden.[3] Die reifen Früchte von Rh. succedanea und Rh. vernicifera werden von den Kernen befreit, welches bei der letzteren leicht vor sich geht. Bei der ersteren ist die Trennung schwieriger und wird daher nicht immer ausgeführt.

Das von den Kernen befreite Fruchtfleisch wird in Säcke gepackt, mit Wasserdampf erhitzt und dann ausgepresst. Oder man bringt die Masse in einen Bambuskorb mit Tucheinsatz und taucht den Korb in einen mit kochendem Wasser angefüllten Kessel (Rein). Nach Simon werden die Früchte gedroschen, dann vierzehn Tage zum Trocknen ausgebreitet und hierauf schwach geröstet; letzteres wahrscheinlich, um den Milchsaft zu verdicken. Schliesslich werden die Früchte zwischen Mühlsteinen zerrieben, in leinenen Säcken gedämpft und hierauf gepresst. Durch Waschen dieser Sorte und Bleichen an der Sonne erhält man die zweite, und durch nochmaliges Reinigen und Bleichen die erste Qualität. Henry Gribble[4] in Nagasaki theilt noch folgendes Verfahren mit: die Beeren werden im Oktober und November gepflückt, fünf Tage der Sonne ausgesetzt, dann zwischen Stroh in den Speichern aufgeschichtet, wo sie ein bis sieben Jahre liegen bleiben. Das Fruchtfleisch wird mit dem Daumen und Zeigefinger vom Kern getrennt und dann wie oben angege-

[1] Rein (p. 191) untersuchte frisch gewonnene luftrockne Früchte vom Lackbaum aus Murakami und vom Talgbaum aus Nagasaki.

	Rh. vernic.	Rh. succ.
100 Stück normal gebildete Früchte wogen	8.75 gr.	12.80 gr.
Davon kamen auf die Epidermis	5.7 Proc.	4.7 Proc.
" " " das Mesocarp	39.3 "	42.4 "
" " " die Epidermis und Mesocarp	45.0 "	47.1 "
" " " das Endocarp (Putamen und Embryo)	55.0 "	52.9 "
Das mit Aether extrahirte Fett wog	24.2 "	27.0 "
Bleibt für die Steinschale (Putamen)	20.8 Proc.	20.1 Proc.

[2] A. Meyer, Archiv der Pharmacie, 1879. Bd. 215, pp. 97 und 514; dort ist auch die botanische Beschreibung und Literatur angegeben.

[3] American Journal of Pharmacy. Sept. 1877. p. 451.

[4] Gribble, Archiv der Pharmacie. Bd. 208. p. 374. 1876.

ben verarbeitet. Consul Robertson[1] berichtet: Urushi, Yama-urushi und Hage-urushi (Rô-no-ki) liefern Japantalg. Urushiwachs vom Lackbaum wird erst zerstossen, dann gesiebt, mit Wasserdampf erwärmt und ausgepresst. Zuletzt wird noch durch Zusatz von 10 Proc. Oel dem Auspressen nachgeholfen. Yama-urushi vom wilden Lackbaum wird sofort mit Wasserdampf behandelt und ungefähr zwei Wochen an der Luft getrocknet.

Der geschmolzene Talg wurde früher durch Umschmelzen in eisernen Kesseln gereinigt und in irdene Schüsseln gegossen, welche oft mit zierlichen Zeichen (Sonne u. s. w.) versehen waren; heutzutage trifft man nur die Ziegelform von ungefähr 700 bis 800 Gramm oder die grossen Blöcke von 60 bis 70 Kilogramm Gewicht im Handel an. Rein beschreibt als Augenzeuge das Bleichverfahren des Talgs wie folgt: "Das Rohwachs wurde geschmolzen, durch Baumwolle in kaltes Wasser getropft und dann in Kästchen von $2\frac{1}{2}$ Fuss Länge und 1 Fuss Breite der Sonne ausgesetzt. Wie die Leinewand auf der Rasenbleiche, müssen die Talgstücke hier oft mit Wasser begossen und umgewandt werden. In einer der Bleichereien sah ich auf Gestellen 3 Fuss über den Boden im Ganzen 14 Reihen solcher flacher Bleichkasten und in jeder Reihe 82 Stück. Nach etwa dreissig Tagen ist der Rô (Name für feste Pflanzenfette) weiss." — Nach einer anderen Notiz[2] wird der Talg mit Lauge gekocht und an der Sonne gebleicht (15 bis 16 Tage). Es stellt alsdann eine bröckelige Masse dar, welche wieder mit kochendem Wasser behandelt, gebleicht und zuletzt wieder geschmolzen und gegossen wird.

Da bei den angegebenen Verfahren der Talg-Gewinnung die Ausbeute niemals ihr Maximum erreicht, so soll durch Zusatz von Perillaöl[3] das in den Früchten noch zurückgebliebene Fett leichter gewonnen werden können.[4] Rein hat den Gebrauch des Perillaöls zu diesem Zweck niemals gesehen. Dieses Oel dem Japantalg zugefügt, zeigt keine Schmelzpunkterniedrigung, wohl aber wird die Consistenz eine weichere. (A. Meyer.)

Nach Wimmel[5] soll Japantalg in dem Handel vorkommen, welcher mit 15 bis 30 Proc. Wasser vermischt ist. Durch diese Angabe überrascht, machte ich in dieser Richtung einige Versuche. Durch langsames und vorsichtiges Hinzufügen von Wasser zu dem

[1] Robertson, Pharmac. Journal and Transact. Aug. 1874. p. 166. Jan. 1875. p. 585.

[2] Pharmaceut. Journal und Transact. 1874, Nov., p. 425.

[3] Perillaöl ist ein trocknendes Oel aus den Samen von Perilla ocimoides L. (Fam. Labiatae). Das Oel (Se-no-obura, Ye-goma, der Japaner) soll auch dem Lack, welcher von Rhus vernicifera gewonnen wird, zugesetzt werden. Perilla ocimoides wird viel in der Ebene von Peking angebaut. Das Oel (Su-tze in China genannt) dient in Peking als Speiseöl und zur Beleuchtung. — *Bretschneider, North China Herold, 18. Jan. 1881. p. 51.*

[4] Castillon, Revue horticole, 1878 p. 455; 1879 p. 25.

[5] Wimmel, Zeitschrift des österreich. Apothekervereins, V. p. 350, 1867.

geschmolzenen Talge gelang es mir bis zu 20 Proc. Wasser einzutragen, ohne dass beim Erkalten Wasserabscheidung eintrat. Die Masse war weicher und weisser geworden; das glatte Aussehen war dabei verloren gegangen. Der Schmelzpunkt lag bei 52° C., doch blieb die geschmolzene Masse trüb und blieb es, bis alles Wasser entfernt war.

Der Japantalg ist seit Eröffnung der Häfen Japans (im Jahre 1854) als Handelsartikel in den Weltverkehr eingetreten. Ein grosser Theil geht von Japan nach China, ein anderer nach Amerika und Europa, besonders nach London und Hamburg. Ein geringer Theil nimmt seinen Weg über Holland und Frankreich.

Japan's Ausfuhr[1] an Japantalg betrug im Jahre

1879	im Werthe	von	339,974 Yen	(1 Yen = 4,18 Mark.)
1880	"	"	245,968 "	
1881	"	"	307,495 "	
1882	"	"	326,370 "	
1883	"	"	392,722 "	(1883 war Missernte.)
1884	"	"	136,633 "	

1883 wurden ausgeführt:

Aus Kobe	25,253 Piculs	(1 Picul = 60—64 Kilogr.)
" Osaka	9,140 "	
" Nagasaki	1,448 "	
" Yokohama	483 "	
	36,364 Piculs im Werthe von 1,657,878 Mark.	

Davon gingen nach:

China	15,253 Piculs
Australien	11,817[2] "
England	6,819 "
Deutschland	1,423 "
Amerika	1,043 "
Indien	6 "
Frankreich	1 "

Hiogo Osaka ist Hauptplatz für den Japantalg. Das nördliche Japan importirt von den südlichen Provinzen; so hatte Niigate 1880 keine Ausfuhr, sondern nur eine Einfuhr im Werthe von 104,220 Yen. China exportirt und importirt.

Nach Deutschland gingen aus Japan:

1883	Japantalg	im	Werthe	von	15,234	Yen
1884	"	"	"	"	4,127	"
1885	"	"	"	"	38,969	"

[1] Deutsches Handelsarchiv.

[2] Erst seit 1883 wird ungebleichter Talg exportirt, und zwar hauptsächlich nach Australien, wo er wahrscheinlich zur Seifenfabrikation verwandt wird.

Hamburg importirte aus Japan:[1]

1884	481,000 Kilogramm!	(wahrscheinlich auch aus China)
1885	150,000 "	
1886	300,000 "	

London empfing aus Japan:

1879	2,123 Kisten	(1 Kiste = 60 Kilogramm.)
1880	11,111 "	
1881	3,125 "	
1886	2,100 "	

Der Japantalg wird in Japan selbst, sowie in China, Amerika und Europa zur Kerzenfabrikation vielfach verwandt, ferner in vielen Fällen an Stelle des Bienenwachses. Durch die Einführung des Petroleums hat auch der Japantalg viel an Werth verloren. In der Pharmacie hat derselbe, wegen seiner Neigung ranzig zu werden, keinen dauernden Platz finden können.

B. Chemische Untersuchung.

1. Physikalische und chemische Eigenschaften des Talges.

Der Japantalg, welchen ich in Arbeit nahm, bestand aus Tafeln von ungefähr 800 Gramm Gewicht, welche mit einem glänzenden krystallinischen Pulver bedeckt waren. Der Geruch war etwas ranzig. Unter dem Mikroskop liessen sich nur hier und da einige kleine Krystallnadeln erblicken. Eine Probe von rohem Japantalg, welche mir Herr Professor Flückiger zur Verfügung stellte, zeigte eine bräunliche Farbe und ebenfalls einen weissen krystallinischen Reif.

Das specifische Gewicht betrug bei 22° C.:

für rohen Japantalg	0.9692
" gebleichten "	0.9749

Rein fand 0.97—1.14 für gebleichten Talg. In der japanischen Sammlung des hiesigen Instituts befand sich ganz reiner Japantalg, dessen specifisches Gewicht auch höher war als der des Wassers, nämlich 1.002 bei 22° C.

Der Schmelzpunkt des gebleichten Talgs lag bei 52—53° C.; der Erstarrungspunkt bei 48,5° C. Der ganz reine Japantalg schmolz bei 53° C., vollständig klar bei 55° C., und der rohe bei 55° C.

[1] Tabellarische Uebersichten des Hamburger Handels; und Gehe & Comp. Handelsberichte.

Bei anderen Beobachtern finde ich zum Theil abweichende Angaben, so z. B.:

42° C.	Sthamer.
47.5° C.	Müller.
48—50° C.	Oppermann.
50.4—51° C.	Ruedorff.
52.7° C.	Rogers.
53.4—54.5° C.	Wimmel.
54° C	Roucher.
(42° C.	" sofort nach dem Erstarren.)
42° C. und 52° C.	Rein.
53° C. und 55° C.	Hanbury.

Roucher[1] giebt zwei Schmelzpunkte an. Ich konnte diese Angabe nur soweit bestätigt finden, als der Japantalg, längere Zeit (2—3 Stunden) im flüssigen Zustande erhalten, dann kurze Zeit nach dem Erkalten bereits bei 42° C. wieder schmolz. Kühlt man den bei 53° C. geschmolzenen Japantalg schnell ab, so verflüssigt er sich wieder bei 48—49° C.

Alkohol (spec. Gew. 0.830) löste in der Kälte wenig von dem Talg auf. In siedendem Alkohol ist er löslich und scheidet sich bei Anwendung von viel Alkohol körnig aus. Nimmt man wenig Alkohol, so zeigt sich Gallertbildung in der Kälte. Absoluter Alkohol löst den Japantalg etwas leichter. Von Chloroform, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff wird derselbe reichlich aufgenommen und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ohne krystallinische Beschaffenheit wieder ab. Wasser, das man mit Japantalg kocht, nimmt eine saure Reaktion an. Wässerige Kali- oder Natronlauge verseifen den Talg leicht, noch schneller geht die Verseifung in alkoholischer Lösung vor sich. Ebenso bewirkt Boraxlösung schon eine Verseifung; dieses Verhalten ist zum Nachweis des Japantalgs im Bienenwachs benutzt worden.[2] Der Japantalg pflegt 1 Proc. Wasser zu enthalten.

I. Versuch. 5.607 Gramm Talg ergaben nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade einen Verlust von 0.055 Gramm = 0.98 Proc. Wasser.

II. Versuch. 1.411 Gramm Talg ergaben 0.014 Gramm Verlust = 0.99 Proc. Wasser.

III. Versuch. 1.760 Gramm Talg zeigten 0.0184 Gramm Verlust = 1.04 Proc. Wasser.

Beim Verbrennen des Japantalgs blieb 0.04 Proc. Asche zurück.

[1] Roucher, Journal de Pharmacie, (4) XVI, p. 20 (1872).

[2] Chemisches Centralblatt 1865, p. 12. Zeitschrift des österreich. Apothekervereins 1867, p. 5.

2. Frühere Arbeiten über den Japantalg.

Der Japantalg wurde zuerst von Oppermann[1] untersucht. Er fand ihn bei 50° C. schmelzend und Lakmus röthend. Brandes[2] schied aus dem Japantalg die Fettsäuren ab, reinigte dieselben durch Behandeln mit Alkohol und nahm an, dass der Japantalg ganz aus "Wachssäure" bestehe. Sthamer[3] kannte den Ursprung des Japantalgs noch nicht genau, vermuthete aber, dass derselbe von Rhus succedanea stamme. Sthamer fand den Schmelzpunkt des Japantalgs bei 42° C. Die abgeschiedene Säure schmolz bei 60—61° C. und lieferte Zahlen, welche für die Palmitinsäure sprachen. Ferner wies dieser Beobachter nach, dass keine Oelsäure vorhanden sei, hingegen Glycerin, und erklärte den Japantalg für ein wahres Fett und zwar bestehend aus "palmitinsaurem Glyceryloxyd". An Sthamer's Untersuchung möchte ich noch eine Bemerkung einschalten. Sthamer fand für Japantalg bei der Analyse 73.4 Proc. C und 11.85 Proc. H, worüber Berthelot[4] sagt: "La cire du Japon, analysée par M. Sthamer (Revue scientifique t. XII. p. 425) fournit C = 73.4, H = 11.85%. Fusible à 42° C., elle produit de l'acide palmitique. Elle renferme peut-être un edipalmitine." Diese Angabe, dass der Japantalg Dipalmitin enthalte, ist nicht bewiesen; es ist noch kein Fett bekannt, welches Diglyceride enthält.[5] Jackson[6] hält Japantalg für reines Palmitin. Rogers giebt an, dass kalter Alkohol 52 Proc. vom Gewichte des Japantalgs löse und saure Reaktion annehme. Schliesslich wies E. Buri[7] nach, dass der Hauptbestandtheil des Japantalgs allerdings Palmitin sei, aber dass ausser der Palmitinsäure noch eine oder mehrere Säuren von höherem Schmelzpunkt vorhanden seien. Buri konstatirte auch die Anwesenheit einer geringen Menge Oelsäure.

3. Eigene Untersuchung.

Ich verseifte ungefähr 1 Kilo Japantalg mit wässeriger Natronlauge auf dem Wasserbade. Die Seife wurde ausgesalzen und durch Pressen von der Lauge befreit. Die im Wasser wieder aufgelöste Seife zersetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure, sammelte die abgeschiedenen Fettsäuren und verseifte sie jetzt mit alkoholischer Natronlauge. Die wieder abgeschiedenen Säuren löste ich in warmem Alkohol (0.830), aus welchem sie sich in der Kälte krystallinisch abschieden. Der Schmelzpunkt der auf diese Art erhaltenen Fettsäuren lag bei 59—62° C.

[1] Annales de Chim. et de Phys. 49, p. 242 (1832).
[2] Archiv der Pharmacie, Bd. 77, p. 288 (1841).
[3] Annalen der Chemie und Pharmacie. 43, p. 335 (1842).
[4] Berthelot, Annales de Chimie et de Phys., (3) 41, p. 242 (1854).
[5] Flückiger, Pharm. Chemie 1887, Bd. II, p. 174.
[6] Rogers & Jackson, Proceedings of the Soc. of Natur. Sciences, 1859, p. 54—58.
[7] Archiv der Pharmacie, Bd. 214, p. 403, 1879.

a. Glycerin.

Die gelblich gefärbte Mutterlauge, welche bei der Verseifung mit wässeriger Natronlauge zurückblieb, neutralisirte ich mit Schwefelsäure und dampfte sie ein. Die Salze wurden durch Auskrystallisiren soweit wie möglich entfernt und der Rückstand schliesslich mit Alkohol (0.830) ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und nachher mit Aether geschüttelt, ein helleres Produkt gab. Nachdem dieses filtrirt und der Aether abgehoben war, hatte ich eine dickliche süssliche Flüssigkeit vor mir, welche beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure den charakteristischen Acroleïngeruch gab, also Glycerin war. Rein wurde dasselbe durch Verseifen des Japantalgs mit Bleioxyd erhalten. Die vom Bleipflaster abfiltrirte wässerige Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, (da Glycerin etwas Bleioxyd löst), das Schwefelblei abfiltrirt und der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben. Durch vorsichtiges Eindampfen, zuerst auf dem Wasserbade, dann bei höherer Temperatur, erhielt ich das Glycerin rein. Bei der Verseifung mit Bleioxyd gaben mir

5 Gramm	Japantalg	0.410 Gramm	Glycerin	= 8.20	Proc.
10 "	"	0.853 "	"	= 8.53	"
12.5 "	"	1.028 "	"	= 8.22	"

Durch Titration mit alkoholischer Kalilauge erhielt ich dagegen 11.04 Proc. Glycerin (s. am Schluss unter **h.**). Eine neuere Methode zur Bestimmung des Glycerins ist von Fox und Wanklyn[1] angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass Glycerin mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung oxydirt, quantitativ in je ein Molekül Kohlensäure und Oxalsäure zerfällt:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3O_2 = CO_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O.$$

Obgleich ich nach jener Angabe arbeitete, waren meine Ergebnisse durchaus nicht befriedigend; mit reinem Glycerin erhielt ich gute Resultate.

b. Isobuttersäure.

Ein Theil der wässerigen Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat war klar, zeigte saure Reaktion und besass einen unangenehmen, etwas stechenden Geruch. Ich neutralisirte es mit Bariumcarbonat und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit Phosphorsäure versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Als ich eine Probe davon mit Chlorcalcium übersättigte, schieden sich ölige Tröpfchen ab, welche die Anwesenheit einer flüchtigen Fettsäure anzeigten. Die wässerige Lösung wurde mit kohlen-

[1] Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie, 1886, p. 587.

saurem Natrium nicht ganz gesättigt und zur Trockne eingedampft. Ich erhielt so ein ziemlich hygroskopisches Salz, welches ich in Wasser auflöste und mit Chlorbarium versetzte. Es entstand keine Fällung, ebenso wenig beim Zusatz von Chlorcalciumlösung. Die Verbindungen der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure mit Calcium sind schwerer löslich in Wasser, als diejenigen der niedrigeren, flüchtigen Fettsäuren. Und da die überdestillirte Säure in Wasser ziemlich leicht löslich war, so fielen die eben genannten Fettsäuren ausser Betracht. Da 500 Gramm Japantalg höchstens ein halbes Gramm dieser Säure gegeben hatten, so musste ich mich auf den qualitativen Nachweis beschränken. Zunächst stellte ich den Aethylester dieser Säure dar; er zeigte den charakteristischen Ananasgeruch des Buttersäureäthylesters. Aus dem Natriumsalz stellte ich das Silbersalz und Bariumsalz dar. Die erstere Verbindung erhielt ich in glänzenden, kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Die viel leichter lösliche Bariumverbindung bildet ebenfalls Blättchen. Bei der Darstellung des Calciumsalzes machte ich die Beobachtung, dass dasselbe sich leichter in heissem, als in kaltem Wasser löste, was für die Gegenwart von Isobuttersäure spricht.

Wahrscheinlich ist diese Isobuttersäure als Glycerinester im Japantalg vorhanden und bedingt den unangenehmen Geruch des ranzig werdenden Fettes. Behandelt man den Japantalg mit Wasser von 60°, so kann man nach Neutralisiren des sauren Auszuges mit Natriumcarbonat im Verdampfungsrückstande die Isobuttersäure in Form von Ester bestimmt nachweisen. Immerhin beweist diese Thatsache nicht, dass die Isobuttersäure frei vorhanden wäre; das warme Wasser mag sie wohl erst in Freiheit setzen.

c. Oelsäure.

Die bräunliche alkoholische Mutterlauge, welche von den festen Fettsäuren getrennt wurde, hatte noch ziemlich viel der letzteren in Lösung. Ein Theil davon schied sich beim Stehen noch ab. Davon wurde getrennt, aus der Lösung ein Theil des Alkohols abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd in der Wärme digerirt. Dieses Gemisch wurde mit reinem Sand vermengt, sorgfältig getrocknet, mit Aether ausgezogen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei wurde entfernt und die ätherische Lösung mittelst eines Kohlensäurestromes vom Schwefelwasserstoff befreit; dann auch der Aether verdampft. Der Rückstand stellte ein braunes Oel von saurer Reaktion dar. Einer Kältemischung von — 20° C. ausgesetzt, erstarrte die Flüssigkeit krystallinisch; bei + 11—12° C. trat wieder Verflüssigung ein. Da die übrigen Eigenschaften dieses Oeles für Oelsäure sprachen, versuchte ich zunächst die Elaidinprobe. Ich leitete salpetrigsaure Dämpfe in die ölige Flüssigkeit und erhielt nach einiger Zeit eine feste

Masse, welche aber bereits bei 25—26° C. schmolz. (Elaidinsäure schmilzt bei 44—45° C.). Dieses hatte wahrscheinlich seinen Grund darin, dass noch andere ölige Produkte beigemengt waren.

Brom wurde von meiner Säure reichlich absorbirt. Durch Schmelzen der fraglichen Oelsäure mit 3 Theilen Kalihydrat und Zersetzen des Salzes mit Salzsäure erhielt ich einen Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 61.8° zeigte. Es war Palmitinsäure entstanden aus der Oelsäure nach Reaktion von Varrentrapp[1]:

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{16}H_{31}O_2K + C_2H_3O_2K + 2H.$$

Die Oelsäure kommt nur in sehr geringer Menge in dem Japantalg vor und stammt wahrscheinlich aus den Cotyledonen der Früchte her, welche nach A. Meyer[2] ein gelblich-grünes, nicht trocknendes Oel enthalten. Grössere Mengen von Oelsäure, welche in schlechten Sorten des Japantalges vorkommen, beruhen auf einem Zusatze von Perillaöl, welches jedoch zu den trocknenden Oelen gehört. Dieser Zusatz ist eigentlich nicht als Verfälschung anzusehen, da er nur die Talggewinnung unterstützt. Eine Probe der aus dem Japantalg gewonnenen Oelsäure hatte ich auf einer Glasplatte längere Zeit an der Luft stehen lassen, ohne dass Verharzung oder Eintrocknung eingetreten wäre.

d. Feste Säuren.

Zur Trennung der festen Fettsäuren stehen uns folgende Methoden zur Verfügung:

1. Krystallisation aus Alkohol, wobei man annimmt, dass die Säuren mit höherem Molekulargewicht sich zuerst ausscheiden.

2. Durch fraktionirte Fällung mit essigsaurem Magnesium, Barium, Blei u. s. w., wobei die höheren Fettsäuren zuerst ausfallen. Dieses Verfahren rührt von W. Heintz her.

3. Durch fraktionirte Destillation im luftverdünnten Raume; hierbei gehen die niederen Fettsäuren zuerst über. (Liebig, Krafft.)

Ehe ich zu der Trennung der festen Säuren schritt, machte ich den Versuch, ob in den Säuren des Japantalgs auch solche vorhanden seien, welche durch Magnesiumacetat nicht gefällt würden, oder ob etwa andere Alkohole als Glycerin zugegen seien. Eine Portion der Säuren wurde zu diesem Zwecke mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und, nachdem ich mich von der vollständigen Verseifung überzeugt, mit essigsaurem Magnesium im Ueberschuss versetzt. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure zersetzt und dann mit warmem Aether ausgezogen. Nachdem der

[1] Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 35. p. 210. (1840).

[2] Archiv der Pharmacie. 1879. p. 120.

Aether durch Destillation entfernt, zeigte sich nur ein ganz geringer Rückstand von weicher Consistenz, welcher sich als unverseifbar herausstellte.

Ich versuchte zunächst, ob auf dem Wege der Krystallisation aus Alkohol etwas zu erreichen sei; doch musste ich bald erfahren, dass dieses Verfahren keine günstigen Erfolge erwarten liess. Dann griff ich zum zweiten Verfahren, zur fraktionirten Fällung mit Magnesiumacetat. Zuerst führte ich einige Trennungen im kleinen Maasstabe aus, welche mir zeigten, dass das Säuregemenge, wie bereits Sthamer und Buri richtig angegeben, allerdings der Hauptsache nach aus Palmitinsäure bestehe. Um den grösseren Theil der Palmitinsäure fortzuschaffen, unternahm ich einige rohe Trennungen, indem ich 50 Gramm Säuren in warmem Alkohol (0.830) löste und nachher so viel Alkohol zusetzte, dass in der Kälte keine Säureabscheidung mehr eintrat. Als Fällungsmittel benutzte ich eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium. Zu der Säurelösung setzte ich ungefähr den fünften Theil der zur vollständigen Ausfällung hinreichenden Menge Magnesiumacetatlösung hinzu und filtrirte nach einiger Zeit ab.

Auf diese Weise entstanden vier Portionen, welche vom Alkohol befreit, mit Salzsäure zersetzt und mit heissem Wasser gewaschen wurden.

Der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials lag bei 59—62° C. Die vier Portionen zeigten folgende Schmelzpunkte:

I. Bei 66° C.
II. " 66—70° C.
III. " 68—73° C.
IV. " 54—56° C.

Der niedrige Schmelzpunkt der letzten Portion lässt sich wesentlich auf eine geringe Beimengung von Oelsäure zurückführen.

Die nächste Aufgabe war die, aus den ersteren Portionen die höher schmelzende Säure resp. Säuren zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 2—5 Gramm der Säuren in 100 Cm. Alkohol (0.830) gelöst und mit der alkoholischen Magnesiumacetatlösung in unzureichender Menge versetzt. Den Niederschlag liess ich einige Zeit in der Flüssigkeit stehen. Dann wurde er abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und getrocknet und hierauf in heissem Wasser mit Salzsäure zersetzt, bis die Säure als klare Schicht obenauf schwamm und die wässerige Flüssigkeit nicht mehr trüb erschien. Liegt der Schmelzpunkt höher als 100° C., so schmilzt die Säure nicht, sondern erscheint als weiche trübe Masse. Die so abgeschiedene Säure muss man nach dem Erstarren mit heissem Wasser waschen. Erst wenn das Waschwasser nicht mehr Lakmus röthet und die erstarrte Masse zur vollständigen Abkühlung einige Stunden

Ruhe gehabt hat, kann man ihren Schmelzpunkt bestimmen. Auf eben angeführte Weise lassen sich die ersten Fraktionen ohne Weiteres behandeln; bei den folgenden entstehen durch das Auswaschen mit Alkohol zuletzt so verdünnte Lösungen, dass die Fällung nicht sogleich eintritt. Ich war daher gezwungen, die Lösungen zu concentriren; es geht nicht an, den Alkohol abzudestilliren, da in der alkoholischen Lösung auch Essigsäure (von dem essigsauren Magnesium herrührend) vorhanden ist, so dass Ester der Fettsäuren gebildet und der Schmelzpunkt der Säuren durch diese Ester herabgedrückt werden könnte. Man muss daher die Lösung vorher mit alkoholischer Kalilauge versetzen, dann den Alkohol abdestilliren und aus der Kaliseife, welche man im Wasser löst, die Fettsäuren durch Salzsäure abscheiden. Diese werden dann wieder mit Magnesiumacetat getrennt. Giebt die Magnesiumacetatlösung keinen Niederschlag mehr, so wendet man zuletzt alkoholisches Blei- oder Bariumacetat an. Die Löslichkeitsverhältnisse[1] der Palmitinsäuresalze des Calciums, Bariums, Magnesiums und Blei's in absolutem Alkohol (0.87 bei 22° C.) sind folgende:

1. Calciumpalmitat, trocken:

   100 Theile Alkohol lösten bei 20° C. innerhalb 22 Stunden 0.0103 Theile Salz.

2. Bariumpalmitat.

   Trocken:
   a. 100 Theile Alkohol lösten bei 20° C. in 22 Stunden 0.0035 Theile Salz.
   b. 100 Theile (kochend) lösten in 6 Stunden 0.0128 Theile Salz.

   Frisch gefällt:
   a. 100 Theile Alkohol lösten bei 21° C. in 24 Stunden 0.0146 Theile Salz.
   b. 100 Theile (kochend) in 6 Stunden 0.0197 Theile Salz.

3. Magnesiumpalmitat, trocken:

   100 Theile Alkohol lösten bei 20° C. in 22 Stunden 0.0993 Theile Salz.

4. Bleipalmitat.

   Trocken:
   a. 100 Theile Alkohol lösten bei 19° C. in 24 Stunden 0,0007 Theile Salz.
   b. 100 Theile Alkohol erwärmt und nach 24 Stunden bei 19° C. 0.0027 Theile Salz.

   Frisch gefällt:
   a. 100 Theile Alkohol lösten bei 21° C. in 24 Stunden 0.0033 Theile Salz.
   b. 100 Theile Alkohol erwärmt und nach 24 Stunden bei 21° C. 0.0157 Theile Salz.

[1] Chittenden und Smith, American Chemical Journal, Vol. 6, p. 221, 1884–85.

In Betreff der Schmelzpunkte bezeichne ich als Anfang des Schmelzpunktes die Temperatur, bei welcher die Erweichung bemerkbar wurde, und die Temperatur, bei der die Masse vollständig klar erschien, ist als Endpunkt betrachtet worden. Ich benutzte kleine Capillarröhren, in die ich kleine Stückchen der gut erkalteten Substanz brachte.

Uebersicht der Fractionen.

(S. = Schmelzpunkt; E. = Erstarrungspunkt.)

I. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 66° C.

1. Fraction S. 67—73° C. E. 69° C. krystallinisch
2. " S. 61—63° C. E. 58.5° C. "
3. " S. 60—62° C. E. 58° C. undeutlich krystallinisch
4. " S. 61° C. E. 57° C. " "

II. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 66—70° C.

1. Fraction S. 67—73° C. E. 65° C. krystallinisch
2. " S. 63—65° C. E. 62° C. "
3. " S. 62° C. E. 59° C. "
4. " S. 61° C. E. 57.5° C. "

III. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 69—73° C.

1. Fraction S. 75—82° C. E. 70° C. krystallinisch
2. " S. 62° C. E. 59° C. "
3. " S. 60—62° C. E. 58.5° C. "
4. " S. 61.5° C. E. 58° C. "

IV. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 54—56° C.

1. Fraction S. 62° C. E. 59° C. krystallinisch
2. " S. 61° C. E. 58.5° C. "
3. " S. 60° C. E. 57° C. "
4. " ging verloren.

Fractionen 3 und 4 der ersten beiden Fällungsreihen, sowie Fractionen 2, 3 und 4 der dritten Fällungsreihe wurden mit den drei Fractionen der letzten Fällungsreihe vereinigt und wieder einer Trennung durch fractionirte Fällung unterworfen. Ich vermuthete nach dem Schmelzpunkt[1] hauptsächlich Palmitinsäure vor mir zu haben.

a. Palmitinsäure.

Aus den bei 60—62.5° C. schmelzenden Säuren erhielt ich folgende Fractionen:

[1] Dass der Schmelzpunkt allein nicht immer für die Reinheit der Säure spricht, hat Heintz bereits bei seinen Arbeiten gefunden. So schmelzen nach Heintz Mischungen von zwei Säuren meist tiefer als die Schmelztemperatur der leichtflüssigeren liegt. Ein Gemisch von drei Säuren kann noch stärkere Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigen. — *Heintz, Annalen der Chemie und Pharmacie*, 92, p. 295 und 297 (1854).

I. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 60—62.5° C.

1.	Fraction	S. 62.6° C.	E. 60.7° C.
2.	"	S. 62.3° C.	E. 60.5° C.
3.	"	S. 62.1° C.	E. 60.2° C.
4.	"	S. 61.4° C.	E. 59° C.

II. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 61.4—62.3° C.

1.	Fraction	S. 62.5° C.	E. 60.5° C.
2.	"	S. 62.3° C.	E. 60.2° C.
3.	"	S. 62° C.	E. 60° C.
4.	"	S. 61.7° C.	E. 59.5° C.

III. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 61.7—62.3° C.

1.	Fraction	S. 62.5° C.	E. 60.5° C.
2.	"	S. 62.5° C.	E. 60.5° C.
3.	"	S. 62.2° C.	E. 60.2° C.
4.	"	S. 62° C.	E. 60° C.

Alle Fractionen waren krystallinisch; diejenigen vom Schmelzpunkt 62.2° C. bis 62.6° C. wurden durch Umkrystallisiren auf den constanten Schmelzpunkt 62.5° C. gebracht. Durch Magnesiumacetat konnte keine Trennung der Säure mehr beobachtet werden. Die Säure, welche ich so erhalten hatte, stellte kleine glänzende Krystallschuppen dar, welche alle Eigenschaften der Palmitinsäure besassen. Ihr Magnesiumsalz wurde durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung erhalten und durch öfteres Auswaschen mit heissem Alkohol im Wasserbadtrichter gereinigt.

1. 0.4636 Gramm des Magnesiumsalzes hinterliessen beim Glühen 0.0345 Gramm MgO = 4.46 Proc. Mg.

2. 0.5134 Gramm gaben 0.0381 MgO = 4,45 Proc. Mg.

	Rechnung		Gefunden	
	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Mg$		I.	II.
32 C	384	71.91	—	—
62 H	62	11.61	—	—
4 O	54	11.99	—	—
Mg	24	4.49	4.46	4.45
	534	100.00		

Die bei 100° C. getrocknete Säure,[1] der Elementaranalyse unterworfen, lieferte folgende Resultate:

1. 0.2114 Gramm Substanz gaben
   0.2400 Wasser = 0.02667 H.
   0.5800 Kohlensäure = 0.15816 C.

[1] Ein Gewichtsverlust war beim Trocknen nicht zu verzeichnen.

2. 0.2368 Gramm Substanz gaben
0.2740 Wasser = 0.03044 H.
0.6488 Kohlensäure = 0.17694 C.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.
16 C	192	75.00	74.82	74.72
32 H	32	12.50	12.62	12.85
2 O	32	12.50	12.56	1.243
	256	100.00	100.00	100.00

b. Isolirung der höher schmelzenden Säure.

Die höher schmelzenden Antheile wurden wieder nach dem früheren Verfahren getrennt. Ich bekam auf diese Weise folgende neue Fractionen, indem ich von den ersten Antheilen der ersten Fällungsreihe ausging.

I. Fällungsreihe Säuren vom Schmelzpunkt 67—73° C.
1. Fraction S. 73—81° C.
2. " S. 64—65° C.
3. " S. 62° C.

II. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 73—81° C.
1. Fraction S. 80—82° C.
2. " S. 70—78° C.
3. " S. 61.5° C.

III. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 80—82° C.
1. Fraction S. 83—88° C.
2. " S. 80—81° C.
3. " S. 62° C.

IV. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 83—88° C.
1. Fraction S. 91—96° C.
2. " S. 90—91° C.
3. " S. 84—86° C.

V. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 91—96° C.
1. Fraction S. 92—96° C.
2. " S. 88—90° C.
3. " S. 74—77° C.

VI. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 92—96° C.
1. Fraction S. 102—103° C.
2. " S. 94—96° C.
3. " S. 80—82° C.

VII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 102—103° C.
1. Fraction S. 103—105° C.
2. " S. 94—95° C.

VIII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 103—105° C.
1. Fraction S. 106—108° C.
2. " S. 102—103° C.

IX. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 106—108° C.
1. Fraction S. 108—112° C.
2. " S. 105—107° C.

X. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 108—112° C.
1. Fraction S. 112—114° C.
2. " S. 108—110° C.

XI. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 112—114° C.
1. Fraction S. 115° C.
2. " S. 112—113° C.

XII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 115° C.
1. Fraction S. 116° C.
2. " S. 113° C.

XIII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt t116° C.
1. Fraction S. 117° C.
2. " S. 115° C.

XIV. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 117° C.
1. Fraction S. 117.2° C.
2. " S. 116° C.

XV. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 117.2° C.
1. Fraction S. 117.5° C.
2. " S. 116° C.

XVI. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 117.5° C.
1. Fraction S. 117.5° C.
2. " S. 116.5° C.

XVII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 117.5° C.
1. Fraction S. 117.5° C.
2. " S. 117° C.

XVIII. Fällungsreihe, Schmelzpunkt 117.5° C.
1. Fraction S. 117.5° C.
2. " S. 117.4° C.

Der Schmelzpunkt 117.5° C. liess sich auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr erhöhen. Hierbei wurden die einzelnen

Fractionen immer kleiner und von der bei 117.5° C. schmelzenden Portion blieb nur ein ganz geringer Antheil übrig.

Nach diesem Schema wurden mehrere solche Operationen mit den früher erhaltenen Fractionen von höherem Schmelzpunkt ausgeführt. Die Portionen von gleichem Schmelzpunkt wurden vereinigt und dann weiter getrennt. Es lag mir daran, auf andere Art schneller zu der höheren Säure zu gelangen. Ich hatte zunächst gefunden, dass ausser der Palmitinsäure und der bei 117.5° C. schmelzenden Säure keine andere feste Säure nachweisbar war, obgleich nach Benedikt[1] eine kleine Menge Stearin und Arachin im Japantalge vorkommen soll. Alle Fractionen, welche möglicherweise Stearinsäure (Schmelzpunkt 69.2° C.) oder Arachinsäure (Schmelzpunkt 75° C.) enthalten konnten, liessen sich sämmtlich in Palmitinsäure und Säuregemische von weit höherem Schmelzpunkte weiter zerlegen.

Da die höher schmelzende Säure in Alkohol (0.830) weniger löslich ist als die Palmitinsäure, so hoffte ich durch Umkrystallisiren der festen Fettsäuren aus diesem Lösungsmittel die höhere Säure isoliren zu können. Allein die Palmitinsäure ist in dem Säuregemenge so überwiegend, dass von einer Trennung auf diesem Wege abgesehen werden musste. Ebenso unbefriedigend verliefen die Versuche, durch Pressen bei ungefähr 60° C. die Palmitinsäure zu beseitigen. Die fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume lieferte allerdings die Palmitinsäure in reiner Form, doch schien die höher schmelzende Säure dabei eine Zersetzung erlitten zu haben, denn ich konnte sie weder im Destillat, noch im Rückstand nachweisen.

Jetzt nahm ich meine Zuflucht zu der partiellen Neutralisation der Säuren mit Calciumhydrat.

Ich nahm 400 Gramm der Säuren in Arbeit. Acht Portionen von je 50 Gramm wurden in Alkohol (0.830) aufgelöst und 1 bis 2 Gramm Calciumhydroxyd zugefügt. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade drei Tage lang erwärmt. Die alkoholische Lösung der freien Säuren wurde abgegossen, die Kalkseife mit Alkohol (0.830) ausgekocht, abfiltrirt, mit heissem Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Die Kalkseife zersetzte ich mit Salzsäure und reinigte die abgeschiedenen Säuren durch Waschen mit heissem Wasser. Die Säuren dieser ersten Verseifung schmolzen bei 78—85° C. Die abfiltrirte alkoholische Lösung der freien Fettsäuren behandelte ich, wie vorhin, mit Calciumhydroxyd. Die aus der Kalkseife abgeschiedenen Säuren dieser zweiten Fraction zeigten den Schmelzpunkt 60° C. Ebenso schmolz die dritte Fraction bei 60° C. Die zweite und dritte Fraction stellten sich als Palmitinsäure heraus.

Diese acht ersten Portionen der Kalkseifen aus dieser eben be-

[1] Benedikt, Analyse der Fette. Berlin, 1886. p. 257. Ohne Quellenangabe.

schriebenen fractionirten Neutralisation wurden vereinigt und die daraus abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Heintz'schen Verfahren weiter getrennt. Das Säuregemisch schmolz bei 78—85° C., erstarrte bei 75° C. Daraus ergaben sich folgende Fractionen:

1.	Fraction	S. 112° C.	E. 106° C.
2.	"	S. 85—89.5° C.	E. 83—84° C.
3.	"	S. 73—75° C.	E. 72° C.
4.	"	S. 70—71° C.	E. 65° C.
5.	"	S. 67—68.5° C.	E. 63—64° C.
6.	"	S. 65—66° C.	E. 61—63° C.
7.	"	S. 61—62° C.	E. 58.5° C.

Aus der ersten Fraction konnte ich nach mehrmaligem Fällen und Umkrystallisiren aus Alkohol die Säure vom Schmelzpunkt 117.5° C. isoliren[1]. Die zweite und dritte Fraction enthielten ebenfalls noch kleine Quantitäten von dieser Säure, während die folgenden Fractionen fast nur aus Palmitinsäure bestanden.

Ich finde es rathsamer, bei der Zersetzung des Magnesiumniederschlages der höheren Fractionen, statt der Salzsäure, Schwefelsäure anzuwenden, da die Magnesiumseife dadurch glatter und schneller zerlegt wird.

c. Säure vom Schmelzpunkt 117.5° C.

Die mehrere Male aus Alkohol und zuletzt aus Chloroform umkrystallisirte Säure bildet Nadeln, Büschel oder Blättchen. Ihre alkoholische Lösung (der Alkohol war frisch über Kalk destillirt und reagirte nicht sauer) röthete Lakmuspapier. Sie ist schwer löslich in kaltem Aethylalkohol (0.830), Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Aceton; ebenso in heissem Petroleum (Siedepunkt unter 75° C.), Benzol und Schwefelkohlenstoff. Heisser Aethylalkohol (0.830), Methylalkohol, Chloroform und Aceton nehmen die Säure leichter auf. Wässerige und alkoholische Kali- und Natronlauge lösen die Säure klar auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich die Säure bei Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert wieder ab. Auf Platinblech verbrannte die Säure mit hellleuchtender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Bromwasser geschüttelt, nimmt die Säure kein Brom auf. Ich habe mich überzeugt, dass dieselbe keinen Stickstoff enthält; sie lässt sich ohne Gewichtsverlust bei 105° C. trocknen. Alsdann der Elementaranalyse unterworfen, lieferte die Säure folgende Zahlen:

[1] Wenn relativ wenig Palmitinsäure zugegen ist, kann man auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol (0.830) eine Trennung erreichen. So z. B. lag der Schmelzpunkt einer Fraction bei 85 bis 95° C. und stieg nach einmaligem Umkrystallisiren bereits auf 115° C.; die Säuren des Filtrats schmolzen bei 85 bis 87° C.

I. 0.4620 Gramm Substanz gaben:
0.4702 Gramm H_2O = 0.05226 Gramm H = 11.31 Proc.
1.1786 Gramm CO_2 = 0.32142 Gramm C = 69.77 Proc.

II. 0.2138 Gramm Substanz gaben:
0.2228 Gramm H_2O = 0.02475 Gramm H = 11.11 Proc.
0.5474 Gramm CO_2 = 0,14926 Gramm C = 70.01 Proc.

III. 0.1624 Gramm Substanz gaben:
0.1678 Gramm H_2O = 0.01864 Gramm H = 11.48 Proc.
0.4166 Gramm CO_2 = 0.11361 Gramm C = 69.89 Proc.

Berechnet für $C_{20}H_{38}O_4$			Gefunden: I.	II.	III.	Mittel
20 C	240	70.18	69.77	70.01	69.89	69.89
38 H	38	11.11	11.31	11.11	11.48	11.30
4 O	64	18.71	18.92	18.88	18.63	18.81
	342	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Ebenso wurden die Magnesium- und Barium-Verbindungen dieser Säure analysirt. Ich erhielt folgende Resultate:

I. Magnesiumsalz (bei 105° C. getrocknet). 0.4962 Gramm dieses Salzes wurden in Platintiegel verbrannt, der Rückstand in wenig Salzsäure und Wasser gelöst und in ein Becherglas gespült. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und nach bekannter Weise das Magnesium als phosphorsaures Magnesium bestimmt.

I. 0.4962 Gramm Substanz gaben so behandelt:
0.1426 $Mg_2P_2O_7$ = 0.03083 Gramm Mg = 6.21 Proc.

II. 0.3278 Gramm Substanz der Elementaranalyse unterworfen, gaben:
0.3034 Gramm H_2O = 0.03361 Gramm H = 10.02 Proc.
0.7980 Gramm CO_2 = 0.21762 Gramm C = 66.39 Proc.

Rechnung für $C_{20}H_{36}O_4Mg$.			Gefunden I.	II.
20 C.	240	65.94	—	66.39
36 H.	36	9.89	—	10.02
4 O.	64	17.58	—	—
Mg.	24	6.59	6.21	—
	364	100.00		

II. Bariumsalz (bei 105° C. getrocknet). Das Salz wurde mit Salzsäure und Wasser gekocht, die abgeschiedene Säure abfiltrirt und im Filtrat das Barium als schwefelsaures Barium gefällt und bestimmt.

0.5170 Gramm Substanz gaben so behandelt:

0.2517 Gramm $BaSO_4$ = 0.1480 Gramm Ba = 28.63 Proc.

Berechnet für $C_{20}H_{36}O_4Ba$.			Gefunden
20 C.	240	50.31	—
36 H.	36	7.55	—
4 O.	64	13.42	—
Ba.	137	28.72	28.63
	477	100.00	

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, liegt hier eine Dicarbonsäure vor, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach eine der Formel $C_{18}H_{36}<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ entsprechende. Sie gehört somit der Ölsäure-Reihe ($C_nH_{2n}-{}^{\times 2}O_4$) an.

Das Natriumsalz dieser Säure durch Erwärmung der Säure mit entwässertem kohlensaurem Natrium in absolutem Alkohol erhalten, bildet in Wasser und Alkohol lösliche Flocken. Die Kalium- und Ammonium-Verbindungen sind gleichfalls undeutlich krystallisirt.

Magnesiumsalz.

Dargestellt wurde dieses Salz durch Vermischen einer alkoholischen Magnesiumacetatlösung mit der alkoholischen Säurelösung. Der Niederschlag wurde mit heissem Alkohol ausgewaschen. Ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pulver, es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei ungefähr 195° C.

Bariumsalz.

Wird ähnlich wie die Magnesiumverbindung erhalten und bildet ein schweres, unlösliches Pulver.

Eisensalz.

Giesst man Eisenchlorid in Alkohol zu der alkoholischen Säurelösung, so entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst beim Stehen bildet sich eine hellbraune Gallerte, die beim Trocknen eine dunkelbraunrothe Farbe annimmt und durchsichtig bleibt.

Silbersalz.

Analog dem Magnesiumsalz dargestellt. Schwer lösliche weisse Flocken, welche sich am Lichte färben.

Bleisalz.

Unlösliches Pulver, in ähnlicher Weise zu erhalten wie das Magnesiumsalz.

Kupfersalz.

Hellgrünes und in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver.

Ob diese Säure als Ester oder freie Säure vorhanden ist, habe ich nicht ermittelt. Der letztere Fall ist wohl wegen der verhältniss-

mässig geringen Säurezahl, welche für den Japantalg gefunden wurde, nicht anzunehmen.

e. **Fractionirte Destillation der festen Säuren im luftverdünnten Raum.**

Dass die festen Fettsäuren bei vermindertem Druck sich unzersetzt destilliren lassen, hatte bereits Chevreul bei seinen Untersuchungen bemerkt. Später (1825) hat Gay–Lussac[1] gefunden, dass die Destillation mit Wasserdampf die Verdampfung der Fettsäuren erleichtere.

Ich führte einige Destillationen der festen Säuren aus in der Hoffnung, auf diese Art entweder schneller und direkt zur höher schmelzenden Säure gelangen, oder doch wenigstens die grösste Menge Palmitinsäure entfernen zu können. Die ersten vier Fractionen jeder Destillation aus Alkohol (0.830) umkrystallisirt, schmolzen bei 62.5° C., waren also ohne Zweifel reine Palmitinsäure. Meine Versuche, in den ersten Fractionen mittelst fractionirter Fällung eine feste Fettsäure von niedrigerem Schmelzpunkte nachzuweisen, fielen negativ aus. In der fünften Fraction (auch schon in geringer Menge in der vierten) fand sich ein Körper, welcher in Alkohol (0.830) schwerer löslich und durch alkoholische Natronlauge nicht verseifbar war. Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol schmolz derselbe bei 82.5° C. Die folgenden Fractionen wurden in warmem Alkohol (0.830) gelöst, der schwer lösliche Körper abfiltrirt und umkrystallisirt. Da in den genannten Fractionen ausser der Palmitinsäure keine andere Säure nachweisbar war, ging ich darauf aus, den bei 82.5° C. schmelzenden Körper, welcher in den höheren Fractionen in grösserer Menge auftrat, zu isoliren. Dieses erreicht man leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol und nachheriges Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, welche den Körper nicht angreift, wohl aber die Palmitinsäure. Rein dargestellt, bildet ersterer bei 82.5° C. schmelzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche auch von Aether, Petroleum (unter 75° C. siedend), Benzol und Methylalkohol in geringer Menge, von kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff reichlicher aufgenommen werden. Beim Erwärmen wird der Körper von Alkohol, Petroleum und Benzol gelöst; heisser Methylalkohol, sowie Aether lösen ihn weniger gut.

Der Körper wurde mit Kali geschmolzen und die erkaltete Masse mit Wasser ausgezogen. Er war nicht angegriffen, denn das Filtrat, mit Salzsäure angesäuert, blieb klar, und der ungelöste Rückstand zeigte, nachdem er aus Alkohol einige Male umkrystallisirt war, wieder den Schmelzpunkt 82.5° C. Wie unten folgende Versuche zeigen werden, habe ich mich davon überzeugt, dass dieser Körper

[1] Buff, Ueber die Fette, Inaug.-Diss., p. 42, Göttingen 1863.

nicht im Japantalg vorkommt, sondern nur ein bei der Destillation entstandenes Zersetzungsprodukt ist.

I. 0.1812 Gramm Substanz gaben:
0.1956 Gramm H_2O = 0.02184 Gramm H.
0.5384 Gramm CO_2 = 0.1468 Gramm C.

II. 0.2424 Gramm Substanz lieferten:
0.2780 Gramm H_2O = 0.0309 Gramm H.
0.7163 Gramm CO_2 = 0.1953 Gramm C.

III. 0.2708 Gramm Substanz gaben:
0.3009 Gramm H_2O = 0.0334 Gramm H.
0.8056 Gramm CO_2 = 0.21792 Gramm C.

Hieraus berechnet sich:

	I.	II.	III.
C	81.03	80.61	81.13
H	12.05	12.33	12.25
O	6.92	7.06	6.62
	100.00	100.00	100.00

Eine Formel für diesen Körper aufzustellen, sah ich mich nicht berechtigt. Mit dem zunächst in Betracht kommenden Derivate der Palmitinsäure, dem Palmiton, stimmt die procentische Zusammensetzung nicht überein. Dieses schmilzt bei 82.8° C. und entspricht folgender Formel:

$$\begin{matrix} C_{15}H_{31} \\ C_{15}H_{31} \end{matrix} > CO$$

C.	372	82.67
H.	72	13.78
O.	16	3.55
	450	100.00

Um zu entscheiden, ob höhere Alkohole in der fraglichen Substanz vorhanden seien, müsste diese mit Natronkalk auf 300° C. erhitzt werden, wie dieses in letzterer Zeit z. B. von Hell, Stürcke und Schwalb ausgeführt worden ist.[1]

Leider stand mir nicht genug Material zur Verfügung, um diese Versuche ausführen zu können.

Bei der neunten und zehnten Fraction trat noch ein Körper, zwar in geringer Quantität, auf, welcher sogar in heissem Alkohol unlöslich war. Dieser nahm daraus eine bei 75° C. schmelzende und bei 72° C. erstarrende unverseifbare Substanz auf. Der Rückstand, welcher nach der Destillation in der Retorte geblieben, war von brauner Farbe und klebriger Consistenz. In dem alkoholischen Extrakt war es mir nicht möglich, die Anwesenheit der höher schmelzenden Säure zu constatiren. Der in Alkohol unlösliche Rückstand

[1] Hell, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 223, p. 269 (1884). Stürcke, ibid. p. 283. Schwalb, Bienenwachs, Dissert., Stuttgart 1884, p. 25—29.

wurde mit Aether weiter extrahirt. Terpentinöl und Petroleum (Siedepunkt unter 75° C.) zogen aus dem braunen Rückstand ebenfalls einen Theil aus; diese bräunlich gefärbten Lösungen zeigten eine bläuliche Fluorescenz, welche auf Gegenwart von höheren Kohlenwasserstoffen deutete. Aus der ätherischen Lösung gelang es mir, eine weisse blättrige Masse zu erhalten, welche bei 75° C. schmolz und den Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Diese Substanz, welche mit ziemlich stark russender Flamme verbrennt, halte ich für einen Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation sich gebildet; leider war dessen Quantität zu gering, um den Beweis dafür liefern zu können.

f. Unverseifbare Antheile.

200 Gramm Japantalg wurden mit Natron vollständig verseift. Um die Arbeit abzukürzen, schabte ich die oberste Schicht der Seife ab, denn alles Unverseifbare musste doch aus der specifisch schwereren Lauge an die Oberfläche gelangt sein. Ich erhielt so die unverseifbaren Antheile neben verhältnissmässig wenig Seife. Dieses Gemenge wurde mit Sand vermischt und unter fortwährendem Rühren vollständig zur Trockne verdampft und hierauf mit Petroleum (unter 75° C. siedend) ausgezogen. Dass das Petroleum zuvor auf nicht flüchtige Beimengungen geprüft war, brauche ich wohl kaum zu erwähnen.

Nach dem Verdampfen des Petroleums blieb eine weiche, bräunliche Masse zurück, welche in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich war. Durch alkoholische Natronlauge, sowie durch Schmelzen mit Kali wurde die Substanz nicht angegriffen. Die gesammte Ausbeute aus den 200 Gramm Talg betrug 0.84 Gramm. Allen und Thompson[1] fanden 1.14 Proc. unverseifbare Antheile im Japantalg.

Da ich bei der fractionirten Destillation der festen Säuren einen unverseifbaren Körper vom Schmelzpunkt 82.5° C. erhalten hatte, so lag die Möglichkeit vor, dass dieser den Säuren noch beigemengt gewesen war. Ich untersuchte deshalb den Talg noch genauer, indem ich eine grössere Portion desselben verseifte und diese mit Chloroform, ebenso eine andere Portion mit Schwefelkohlenstoff, in der Wärme auszog, jedoch ohne Erfolg.

Die unverseifbaren Antheile versuchte ich in reinerer Form zu erhalten, indem ich dieselben einer successiven Behandlung mit Natronlauge, mit Alkohol und Pressen des Rückstandes unterwarf. Die Substanz behielt jedoch ihre ursprüngliche vaselinartige Consistenz, sodass ich angesichts der geringen Ausbeute von der weiteren Untersuchung absehen musste.

[1] Chemical News, 1881, p. 26.

g. Weisser Ueberzug des Talges.

Auf dem Japantalg bildet sich beim Aufbewahren (auch bei Luftabschluss, wie eine Probe in der japanischen Sammlung des hiesigen Instituts deutlich zeigte) ein weisser Ueberzug und zwar an dem rohen, wie an dem gebleichten Talge. Wird diese weisse Schicht abgewischt, so bildet sie sich nach einiger Zeit wieder. Ich schabte diesen weissen Ueberzug vorsichtig ab, löste ihn in heissem Alkohol auf, filtrirte und erhielt bei langsamer Verdunstung kleine Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol (0.830) gelang es mir, dieselben rein genug zu erhalten, um ihren Schmelzpunkt zu bestimmen. Er lag bei der gewöhnlichen Handelssorte bei 61.5° C., bei dem rohen Talge bei 60.8° C., und bei einer Probe von der runden Form, welche jetzt nicht mehr in den Handel kommt, wo der Ueberzug verhältnissmässig sehr reichlich vorhanden war und mit blossem Auge die Nadeln erkannt werden konnten, lag der Schmelzpunkt bei 62° C. Die Nadeln dürfen also für Palmitinsäure erklärt werden. In Natronlauge wurde die Substanz klar gelöst und schied sich auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder aus.

Diese Art der Zersetzung der Fette kommt sehr häufig vor, das Palmöl ist oft vollständig zerlegt. Was hierbei das Schicksal des Glycerins ist, bedarf noch der Aufklärung. Frische Fette enthalten nach Rechenberg[1] nur Spuren freier Säuren.

h. Titration mit alkoholischer Lauge.

Der quantitative Nachweis der Fettsäuren in Fetten, sowohl der freien, wie der gebundenen, lässt sich durch Titriren des betreffenden Fettes mit Aetzlauge ausführen. Man geht von einer alkoholischen Kalilauge aus und nennt diejenige Anzahl Milligramme KOH, welche ein Gramm Fett zur Sättigung der gesammten Fettsäuren gebraucht, die Köttstorfer'sche Zahl.[2] Ich hatte zu meinen Versuchen eine alkoholische Natronlauge hergestellt, welche im Cubiccentimeter 0.0189 NaOH enthielt (also beinahe $\frac{1}{2}$ Normal), welcher Titer kurz vor den Versuchen ermittelt war. Man setzt einen Ueberschuss der titrirten Lauge zu einer gewogenen Menge Fett und lässt die Verseifung auf dem Wasserbade vor sich gehen, welche in einer Stunde beendigt ist. Die überschüssige Lauge wird mit Salzsäure von bekanntem Gehalt zurücktitrirt. Als Indicator eignet sich am besten Phenolphtaleïn.

Zur Ermittlung des Gehalts an freien Fettsäuren geht Zulkowsky[3] von der Annahme aus, dass die freien Fettsäuren bereits in der Kälte verseift werden, während die Neutralfette nicht angegriffen werden.

[1] Journal für prakt. Chemie (2) 24, p. 512, 1882.
[2] Köttstorfer, Zeitschrift für analyt. Chemie, 18, p. 199 (1879).
[3] Zulkowsky, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XVI, p. 1140 und 1315. Hausamann in Wagner's Jahresberichte, 1881, p. 922. Gröger ibid., 1882, p. 1020—1025. Siehe auch 1883, p. 1155.

Versuch I.

3.679 Gramm Japantalg verlangten:

31.0 Ccm. NaOHlösung (1 Ccm. = 0.0189 NaOH)
= 0.5859 NaOH.
1 Gramm Talg = 0.159 Gramm NaOH.

Versuch II.

4.467 Gramm Japantalg verlangten:

37.7 Ccm. NaOHlösung = 0.71253 Gramm NaOH.
1 Gramm Talg = 0.160 Gramm NaOH.

Gefunden:

I.	II.
0.159	0.160

Mittel: 0.1595 Gramm NaOH = 0.224.4 Gramm KOH.
Die Köttstorfer'sche Zahl für Japantalg ist also 224.4.

Gehalt an freien Säuren:

Versuch I.

1.1390 Gramm Substanz gebrauchten in der Kälte 0.8 Ccm. NaOH (1 Ccm. = 0.0189 Gramm NaOH) = 0.01512 Gramm NaOH.
1 Gramm Talg = 0.01327 Gramm NaOH.

Versuch II.

4.199 Gramm Substanz gebrauchten:

3 Ccm. NaOH = 0.567 Gramm NaOH.
1 Gramm Talg = 0.0135 Gramm NaOH.

Gefunden:

I.	II.
0.0133	0.0135

Mittel: 0.0134 Gramm NaOH = 0.01886 Gramm KOH.
Freie Säurezahl = 18.86.

Aus der Differenz der gesammten Fettsäuren und der freien Fettsäuren lässt sich der Glyceringehalt berechnen:

224.40 Milligramm KOH für die Gesammtsäuren
18.86 " " " " freien Säuren

205.54 Milligramm KOH für die an Glycerin gebundenen Säuren, welche Neutralfette bilden.

3 Molecüle KOH sind zur Verseifung eines Neutralfettes nöthig und sind äquivalent einem Molecüle Glycerin:

$$\underset{\text{Neutralfett.}}{C_3H_5(OR)_3} + 3KOH = C_3H_5(OH)_3 + \underset{\text{Seife.}}{3ROK}$$

Also 168.3 Gramm KOH entsprechen 92 Gramm Glycerin oder 1 Gramm KOH = 0.547 Gramm Glycerin.

0.20554 Gramm KOH, welches 1 Gramm Neutralfett im Japantalg verlangt, entsprechen 0.11243 Gramm Glycerin oder 11.24 Proc.

Die geringe Menge der zweibasischen Säure kann hierbei unberücksichtigt bleiben.

i. Hehner's Zahl.[1]

Diese bezeichnet die Menge unlöslicher fester Fettsäuren, welche ein Fett enthält. Man verseift das getrocknete Fett mit alkoholischer Kalilauge. Zu der klaren Lösung fügt man einen Tropfen destillirtes Wasser; entsteht eine Trübung, so ist die Verseifung noch nicht beendigt; man erwärmt die Lösung daher weiter. Schliesslich wird die Seifenlösung eingedampft, die Seife in Wasser aufgelöst, erwärmt und mit Salzsäure zersetzt. Die Fettsäuren, welche sich auf der Oberfläche ansammeln, werden auf einem vorher gewogenen Filter vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, dann das Filter bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Ich erhielt so aus:

6.346 Gramm Japantalg 6.000 feste Fettsäuren = 94.55 Proc.

Diese festen Fettsäuren bestehen, wie früher bereits mitgetheilt, fast ganz aus Palmitinsäure. Die von dieser gefundene Menge würde 11.13 Proc. Glycerin erfordern. Somit blieben für die anderen Säuren im Japantalge 0.11 Proc. Glycerin übrig.

C. Geschichte.

Der Japantalg wird in Japan wohl schon lange bekannt sein, obgleich uns genauere Nachrichten darüber nicht bekannt sind. In China soll derselbe schon im 13. Jahrhundert im Gebrauch gewesen sein.[2] Aus Japan berichtete zuerst Kämpfer[3] über dieses Fett. Er bereiste dieses Land 1690 bis 1692 und beschrieb sowohl Rhus succedanea und Rhus vernicifera, als auch den Japantalg selbst. P. d'Incarville[4] erwähnt den Gebrauch des Japantalgs zu Kerzen in den südlichen Provinzen China's; auch das Pe-la-Wachs, in welches die Kerzen getaucht werden, wird von ihm genannt.

Dann folgen noch botanische Beschreibungen von Thunberg,[5]

[1] Hehner, Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 16, p. 145 (1877).

[2] Flückiger, Pharm. Chemie, 1888, Bd. II, p. 197.

[3] Kämpfer, Amoenitatum exoticarum, Lemgo, 1712, p. 794.

[4] P. d'Incarville, Philosophical Transactions, London, 1753, Bd. 48, p. 253. — P. d'Incarville, französischer Jesuit, geboren 1706, ging 1740 nach China und starb 1757 in Peking. — E. Bretschneider, Early European researches into the Flora of China, Shanghai 1881.

[5] Flora japonica, 1784.

welcher 1775 auf Japan war und später von Siebold[1] (1821); beide Forscher erwähnen jedoch den Talg nicht.

Ende der 20ger Jahre kamen bereits Proben nach Antwerpen,[2] welche ihren Weg von Japan über Batavia genommen hatten. 1852 erhielt Hanbury[3] in London eine ansehnliche Menge Japantalg. Erst nach 1854, als Japan in der Welthandel eintrat, gewann der Japantalg seine volle Bedeutung.

Die Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1.—Der Japantalg besteht (wie bereits von Sthamer angegeben) der Hauptsache nach aus Palmitin.

2.—Die feste Fettsäure, welche Buri's Uutersuchung vermuthen liess, ist nur Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt durch die Beimengung einer der Oxalsäurereihe angehörigen Säure erhöht ist. Wahrscheinlich entspricht diese von mir isolirte Säure der Formel $C_{18}H_{36}<^{COOH}_{COOH}$.

3.—Anwesenheit von Isobuttersäure.

4.—Anwesenheit von Oelsäure in geringer Menge, entweder aus den Cotyledonen der Rhus-Früchte oder von Perillaöl herrührend.

6.—Unverseifbare Antheile von weicher, vaselinartiger Beschaffenheit.

6.—Abwesenheit anderer Fettsäuren als Isobuttersäure und Palmitinsäure.

[1] Synopsis plant. œcon. univers. regni Japonii, 1830.
[2] Archiv der Pharmacie, Bd. XXXVIII, p. 86, 1831.
[3] Science Papers, London, 1876, p. 60.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institut im Winter-Semester 1886–7 begonnen und Ende des Winter-Semesters 1887–8 beendigt.

Für allen Rath und Beistand, welchen mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. F. A. Flückiger, in so freundlicher Weise jederzeit zu Theil werden liess, spreche ich meinen tiefgefühltesten Dank aus.

Ebenso bin ich Herrn E. Gerock, Assistant des pharmaceutischen Institutes, für seine Unterstützung sehr dankbar.

Curriculum vitae.

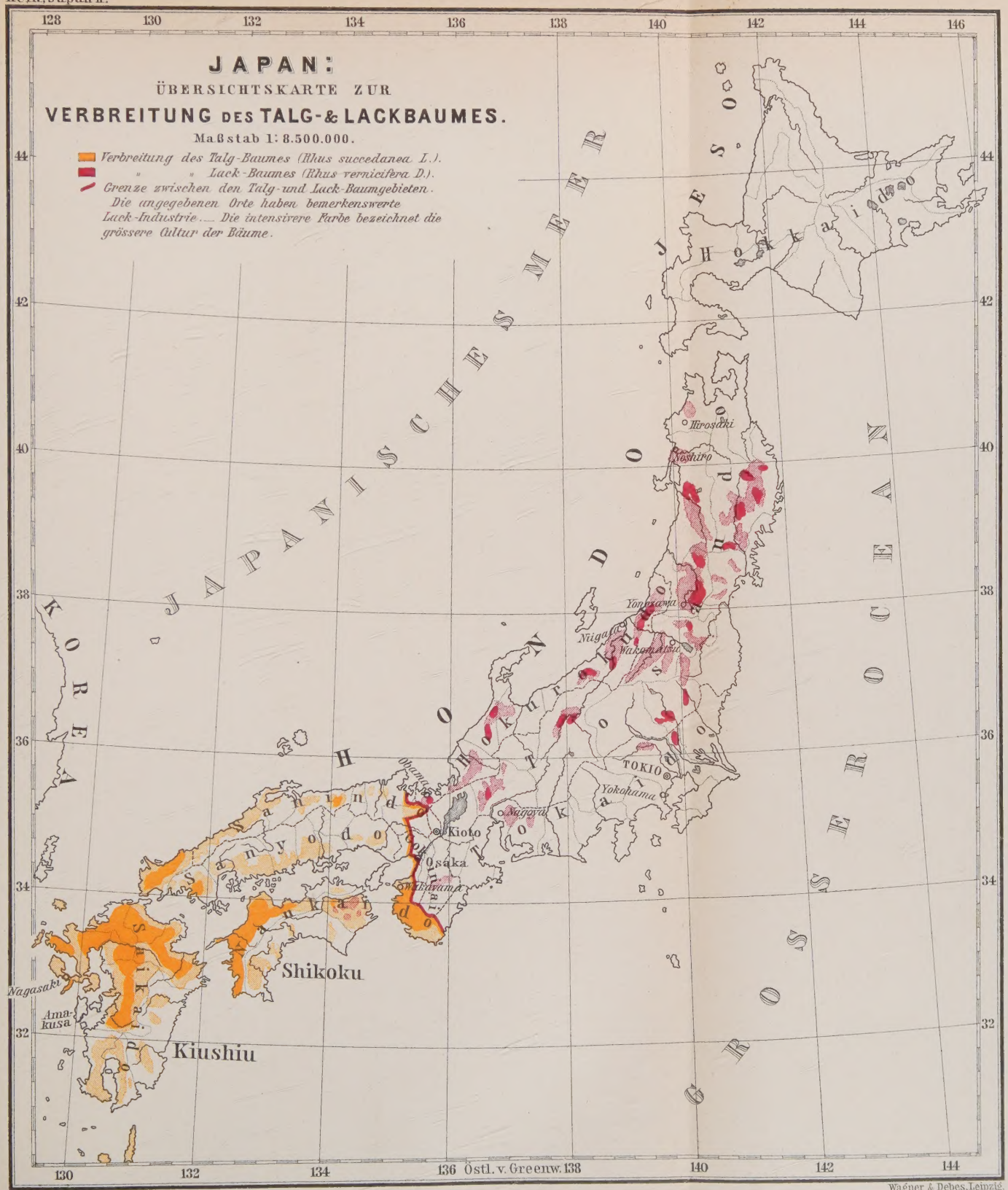
Ich, Louis Adolph Eberhardt, wurde am 18ten August 1862 in New York geboren. Nachdem ich dort den ersten Unterricht erhalten, siedelten meine Eltern nach Hannover über, wo ich die dortige Realschule I. Ordnung bis zur Ober-Secunda besuchte. Ich trat dann in eine Apotheke ein, um mich der Pharmacie zu widmen; ging jedoch nach zwei Jahren nach meiner Heimathstadt zurück. Nach beendigter Lehrzeit hörte ich die Vorlesungen und beschäftigte mich praktisch im Laboratorium des New Yorker College of Pharmacy. 1883 erhielt ich das Diplom als Apotheker. Im folgenden Jahre ging ich nach Deutschland. Ich verbrachte sieben Semester auf deutschen Hochschulen, eines in Berlin und die übrigen hier in Strassburg.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren DeBary, Fittig, Flückiger, Kundt, Rose, Zacharias, und der Herren Privatdocenten Stenger und Wolff in Strassburg; der Herren Professoren Hofmann, Tiemann, Wichelhaus, und der Herren Privatdocenten Gabriel und Tschirch in Berlin.

Ich betheiligte mich an den praktischen Arbeiten im botanischen, chemischen, pharmaceutischen und physikalischen Laboratorium in Strassburg; im ersten chemischen Laboratorium der Universität und im pflanzenphysiologischen Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin.

Allen meinen hochverehrten Lehrern gestattete ich mir an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Rhus succedanea L.



Geograph. Anstalt von Wagner & Debes, Leipzig.
Verlag von Wilh. Engelmann, Leipzig.